

Chlorine NQR Studies of intermolecular interactions in $[M Cl_6]^{2-}$ (M: Pt, Sn, Ir) complexes

著者	Miyoshi Hiroshi
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 2995, 2002.7.25 Includes bibliographical references "[6]" is subscript "[2-]" is superscript
発行年	2002
URL	http://hdl.handle.net/2241/5592

氏 名 (本 籍)	三 由 洋 (東 京 都)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 2995 号
学位授与年月日	平成 14 年 7 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化学研究科
学 位 論 文 題 目	Chlorine NQR Studies of Intermolecular Interactions in $[\text{MCl}_6]^{2-}$ (M: Pt, Sn, Ir) Complexes (Cl-NQR による $[\text{MCl}_6]^{2-}$ (M: Pt, Sn, Ir) 型錯体における分子間相互作用の研究)
主 査	筑波大学教授 理学博士 池 田 龍 一
副 査	筑波大学教授 理学博士 岡 本 健 一
副 査	筑波大学教授 Ph. D. 山 本 泰 彦
副 査	筑波大学教授 理学博士 大 塩 寛 紀

論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文は、外部磁場を加えない磁気共鳴分光法である核四極共鳴 (NQR) 法を用いて、結晶中の弱い分子間相互作用を検出する試みを行ったものである。NQR 法は固体中の電荷分布状態を敏感に検出できる数少ない分光法として知られ、分子内の電荷分布の直接測定、結晶内の原子、イオンの微小の変位、移動を検出する手法として、相転移などの結晶中の動的過程の研究に広く用いられてきているが、その基礎研究として、微弱な分子間の相互作用をどこまで検出できるかに焦点を合わせて、系統的研究を行った研究例はない。本論文は、微小な分子間相互作用として、弱い水素結合と常磁性スピン間の弱い磁氣的相互作用を取り上げ、塩素 NQR の共鳴周波数とスピン緩和時間の温度依存性を、種々の弱い相互作用系について測定し、NQR 法によって検出し評価できる相互作用について論じたものである。

まず著者は、NQR 分光器を改良して、それまで液体窒素温度まで測定可能であった装置に新たに設計・製作したクライオスタットを取り付け、液体ヘリウム温度まで測定できる分光器を製作した。この分光器を用いて、10 - 30 MHz の低周波数領域で観測される ^{35}Cl , ^{37}Cl 核の NQR 信号の温度依存性の測定を行った。

最初に取り上げた系は、分子間の弱い水素結合が期待される $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で、全温度領域で 3 本の ^{35}Cl NQR 共鳴吸収線が観測された。一方、この錯体結晶について単結晶の X 線構造解析を室温で行い、結晶構造を決定した。その結果、3 種の非等価な塩素原子の存在を明らかにし、NQR 測定結果との一致を示した。3 本の共鳴線の温度依存は分子間相互作用ない系とは大きく異なり、それらの温度変化曲線の解析から、1 種類の塩素は Pt-Cl 結合方向から水素結合を形成しており、他の 2 種類はほぼ垂直方向から水素が近づいているという予想を立て、その予想が結晶構造の解析結果とよく対応していることを示した。このことから NQR 共鳴線の温度依存性から弱い水素結合の方向性、大きさについて評価できることが示された。

次の系として、著者は弱い分子間力として、水素結合の他に、常磁性金属 M の電子スピン間の磁氣的相互作用を有する $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SnCl}_6]$ (M: Mn, Co, Ni) を選んで、 ^{35}Cl NQR 共鳴周波数及び、スピン格子緩和の測定を行った。これら常磁性系はスピン間の速い緩和が起きているため、NMR, ESR などの磁気共鳴法での測定は困難であるが、NQR 信号は容易に測定され、共鳴周波数の温度依存は何れも顕著な挙動を示し、前記の白金錯体よりやや強い水素結合の存在を明らかにした。緩和時間の温度依存は常磁性金属によって大きく変わったが、窒素温度以下の低温領域では、常磁性イオン $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 間の弱い交換相互作用が緩和を支配していることを示した。その交

換速度から交換相互作用の大きさ (J) が見積もられることを示した。

これまでの試料はNQR測定核は常磁性スピンを含むイオンの属さず、対イオン中の離れた場所から電子スピンによる磁場の揺らぎを受けていたが、著者は更に進んで、常磁性金属に直接結合した塩素のNQR測定を試み、成功している。選んだ系はNMR, ESRの測定ができない $M_2[IrCl_6](M:Cs, NH_4)$ で、NQR測定の結果からこれらの常磁性系のスピン交換について情報を得ることに成功した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

NQR法は市販の測定装置の入手が困難であるため、分光装置の自作が一般的に行われていない化学分野への応用研究が世界的に遅れている。化学者の興味を中心である分子内の電荷分布、あるいは固体中の微小な電荷移動、電荷分布の僅かな温度変化などを高感度で検出できるNQR法の応用範囲は広い。著者はNQR法がこれらの情報を得る目的にどこまで適用可能かを探る目的で本研究を立案しており、今後のNQR分光の化学への応用の発展を開く基礎作りを行った本研究の高い視点は高く評価できる。得られた結果についても、測定感度が極めて高い共鳴吸収周波数から分子間の微小な電荷移動をもたらし弱い水素結合についての情報が得られることを示した。特に、従来使われてきた磁気共鳴法であるNMR, ESRの測定が困難な弱く結合した常磁性分子間の小さな磁気相互作用が敏感にNQRで測定できることを示し、新しいNQRの応用分野の可能性を開いた成果は高く評価することができる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。